

**PCT**ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE  
Bureau international

## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

<b>(51) Classification internationale des brevets <sup>7</sup> :</b> <b>C08F 2/32, A61K 7/48</b>	<b>A1</b>	<b>(11) Numéro de publication internationale:</b> <b>WO 00/32639</b> <b>(43) Date de publication internationale:</b> 8 juin 2000 (08.06.00)
<b>(21) Numéro de la demande internationale:</b> PCT/FR99/02886 <b>(22) Date de dépôt international:</b> 23 novembre 1999 (23.11.99) <b>(30) Données relatives à la priorité:</b> 98/14965 27 novembre 1998 (27.11.98) FR <b>(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US):</b> SOCIÉTÉ D'EXPLOITATION DE PRODUITS POUR LES INDUSTRIES CHIMIQUES SEPPIC [FR/FR]; 75, quai d'Orsay, F-75321 Paris Cedex 07 (FR). <b>(72) Inventeurs; et</b> <b>(75) Inventeurs/Déposants (US seulement):</b> MALLO, Paul [FR/FR]; 15, avenue Victor Hugo, F-78400 Chatou (FR). TABBACHI, Guy [FR/FR]; 11, rue Becquerel, F-81100 Castres (FR). <b>(74) Mandataire:</b> CONAN, Philippe; L'Air Liquide S.A., 75, quai d'Orsay, F-75321 Paris Cedex 07 (FR).		<b>(81) Etats désignés:</b> JP, US, brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  <b>Publiée</b> <i>Avec rapport de recherche internationale.</i>
<b>(54) Title:</b> NOVEL ALKANOLAMIDE-FREE THICKENING LATEX <b>(54) Titre:</b> NOUVEAU LATEX ÉPAISSISSANT SANS ALCANOLAMIDE <b>(57) Abstract</b> <p>The invention concerns a method for preparing a composition in the form of an invert latex, comprising an oil phase, an aqueous phase, at least an emulsifier of the type water-in-oil (W/O), at least an emulsifier of the type oil-in-water (O/W), from 20 to 75 wt. %, mainly from 20 to 60 wt. % and more particularly from 30 to 45 wt. %, of a branched or crosslinked anionic polyelectrolyte. The invention is characterised in that the polymerisation reaction is carried out at a pH less than 5.5, the emulsifiers do not belong to the class of alkanolamides and said anionic polyelectrolyte is based, either on a monomer with a strong acid function, or at least a monomer with a strong copolymerised acid function or with a monomer having a weak acid function, or with a neutral monomer. The resulting compositions are used in cosmetics.</p> <b>(57) Abrégé</b> <p>Procédé de préparation d'une composition sous forme d'un latex inverse, comprenant une phase huile, une phase aqueuse, au moins un agent émulsifiant de type eau dans huile (E/H), au moins un agent émulsifiant de type huile dans eau (H/E), de 20 % à 75 % en poids, principalement de 20 % à 60 % en poids et plus particulièrement de 30 % à 45 % en poids, d'un polyélectrolyte anionique branché ou réticulé, caractérisé en ce que la réaction de polymérisation est réalisée à un pH inférieur à 5,5, que les agents émulsifiants n'appartiennent pas à la classe des alcanolamides et que ledit polyélectrolyte anionique est à base, soit d'un monomère possédant une fonction acide forte, soit d'au moins un monomère possédant une fonction acide forte copolymérisé ou bien avec au moins un monomère possédant une fonction acide faible, ou bien avec au moins un monomère neutre. Compositions obtenues et applications en cosmétique.</p>		

# **UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AL	Albanie	ES	Espagne	LS	Lesotho	SI	Slovénie
AM	Arménie	FI	Finlande	LT	Lituanie	SK	Slovaquie
AT	Autriche	FR	France	LU	Luxembourg	SN	Sénégal
AU	Australie	GA	Gabon	LV	Lettonie	SZ	Swaziland
AZ	Azerbaïdjan	GB	Royaume-Uni	MC	Monaco	TD	Tchad
BA	Bosnie-Herzégovine	GE	Géorgie	MD	République de Moldova	TG	Togo
BB	Barbade	GH	Ghana	MG	Madagascar	TJ	Tadjikistan
BE	Belgique	GN	Guinée	MK	Ex-République yougoslave de Macédoine	TM	Turkménistan
BF	Burkina Faso	GR	Grèce	ML	Mali	TR	Turquie
BG	Bulgarie	HU	Hongrie	MN	Mongolie	TT	Trinité-et-Tobago
BJ	Bénin	IE	Irlande	MR	Mauritanie	UA	Ukraine
BR	Bréasil	IL	Israël	MW	Malawi	UG	Ouganda
BY	Bélarus	IS	Islande	MX	Mexique	US	Etats-Unis d'Amérique
CA	Canada	IT	Italie	NE	Niger	UZ	Ouzbékistan
CF	République centrafricaine	JP	Japon	NL	Pays-Bas	VN	Viet Nam
CG	Congo	KE	Kenya	NO	Norvège	YU	Yougoslavie
CH	Suisse	KG	Kirghizistan	NZ	Nouvelle-Zélande	ZW	Zimbabwe
CI	Côte d'Ivoire	KP	République populaire démocratique de Corée	PL	Pologne		
CM	Cameroon	KR	République de Corée	PT	Portugal		
CN	Chine	KZ	Kazakhstan	RO	Roumanie		
CU	Cuba	LC	Sainte-Lucie	RU	Fédération de Russie		
CZ	République tchèque	LI	Liechtenstein	SD	Soudan		
DE	Allemagne	LK	Sri Lanka	SE	Suède		
DK	Danemark	LR	Libéria	SG	Singapour		
EE	Estonie						

**Nouveau latex épaississant sans alcanolamide.**

5           La présente demande concerne un nouveau procédé de latex eau dans huile, et l'application de ces latex en tant qu'épaississant et/ou émulsionnant pour des produits de soins de la peau et des cheveux ou pour la fabrication de préparations cosmétiques, dermo-pharmaceutiques ou pharmaceutiques.

10           Parmi les différents épaississants existants et utilisés pour ces usages, il y a, en particulier, les polymères épaississants synthétiques, se présentant sous forme de latex inverse, c'est-à-dire dont la phase continue est une huile. La mise en solution de ces latex est extrêmement rapide ; les polymères contenus dans ces latex inverses, sont par exemple des copolymères acrylamide/acrylamido 2-méthyl 2-propanesulfonate de sodium ; ils sont déjà neutralisés et lorsqu'ils sont mis en solution dans l'eau, par exemple  
15 à une concentration de 1%, on observe que le pH est généralement supérieur à 6. De tels latex inverses sont décrits dans les demandes de brevet européen publiées sous les numéros EP 0 186 361 et EP 0 503 853. Ces latex gardent une capacité épaississante importante même à pH 4.

20           Cependant, le procédé de préparation de tels copolymères met en œuvre, des tensioactifs de la famille des alcanolamides comme le Witcamide™ 511 ; or, ces composées chimiques sont susceptibles de se dégrader en composés de la classe des nitrosamines qui eux, sont des produits connus comme potentiellement cancérigènes. La simple mise en application du principe de précaution rend donc inéluctable à plus ou moyen terme, l'interdiction d'utiliser les latex inverses mentionnés ci-dessus dans la préparation  
25 de produits cosmétiques, dermo-pharmaceutiques ou pharmaceutiques. C'est pourquoi la demanderesse s'est intéressée à la mise au point d'un nouveau procédé de synthèse de latex inverses qui ne présente pas cet inconvénient.

30           L'invention a pour un objet un procédé de préparation d'une composition sous forme d'un latex inverse, comprenant une phase huile, une phase aqueuse, au moins un agent émulsifiant de type eau dans huile (E/H), au moins un agent émulsifiant de type

huile dans eau (H/E), de 20% à 75% en poids, principalement de 20% à 60% en poids et plus particulièrement de 30% à 45% en poids, d'un polyélectrolyte anionique branché ou réticulé, comprenant successivement :

- 5       - une étape (a) de préparation d'une solution aqueuse contenant les monomères et les éventuels additifs ;
- une étape (b) d'émulsification de la phase aqueuse préparée à l'étape (a), dans une phase organique, en présence d'un ou plusieurs agents émulsifiants de type eau dans huile ;
- 10       - une étape (c) de polymérisation des monomères dans la phase aqueuse amorcée par l'introduction dans ladite phase, d'un initiateur de radicaux libres ; et,
- une étape (d) d'addition dans la dispersion résultante d'un ou plusieurs agents émulsifiants de type huile dans eau, à une température inférieure à 50°C, caractérisé en ce que :
  - 15       - la réaction de polymérisation de l'étape (c) est réalisée à un pH inférieur à 5,5,
  - aucun desdits agents émulsifiants, n'appartient à la classe des alcanolamides et
  - ledit polyélectrolyte anionique est à base, soit d'un monomère possédant une fonction acide fort, soit d'au moins un monomère possédant une fonction acide fort co-polymérisé ou bien avec au moins un monomère possédant une fonction acide faible, ou bien avec au moins un monomère neutre,
- 20       Selon une variante de ce procédé, le milieu réactionnel issu de l'étape (b), est concentré par distillation, avant la mise en œuvre de l'étape (c).
- Selon une mise en œuvre préférée du procédé tel que défini précédemment, la réaction de polymérisation est amorcée par un couple oxydoréducteur générateur d'ions hydrogénosulfite ( $\text{HSO}_3^-$ ), tel que le couple hydroperoxyde de cumène -métabisulfite de sodium ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ), ou le couple hydroperoxyde de cumène-chlorure thionyle ( $\text{SOCl}_2$ ) à
- 25       une température inférieure ou égale à 10°C, si désiré, additionné d'un agent co-initiateur de polymérisation tel que par exemple l'azo-bis(isobutyronitrile) (AIBN), puis conduite soit de manière quasi-adiabatique jusqu'à une température supérieure ou égale à 50°C, soit en contrôlant la température.
- 30       Par alcanolamide, on désigne les produits résultant de l'action des acides gras en

quantités équimoléculaires sur les alcanolamines tels que par exemple la mono- ou, la diéthanolamine .

Par "agent émulsifiant du type eau dans huile", on désigne des agents émulsifiants possédant une valeur HLB suffisamment faible pour fournir des émulsions eau dans huile tels que les polymères tensioactifs commercialisés sous le nom de HYPERMER™ ou tels que les extraits de sorbitan, comme le monooléate de sorbitan commercialisé par la Société SEPPIC sous le nom de marque Montane™ 80, ou l'isostéarate de sorbitan commercialisé par SEPPIC sous le nom de Montane™ 70®.

Par "agent émulsifiant du type huile dans eau", on désigne des agents émulsifiants possédant une valeur HLB suffisamment élevée pour fournir des émulsions huile dans l'eau tels que les esters de sorbitan éthoxylés comme l'oléate de sorbitan éthoxylé avec 20 moles d'oxyde d'éthylène.

Par polymère branché, on désigne un polymère non linéaire qui possède des chaînes pendantes de manière à obtenir, lorsque ce polymère est mis en solution dans l'eau, fort état d'enchevêtrement conduisant à des viscosités à bas gradient très importantes.

Par polymère réticulé, on désigne un polymère non linéaire se présentant à l'état de réseau tridimensionnel insoluble dans l'eau, mais gonflable à l'eau et conduisant donc à l'obtention d'un gel chimique. La composition obtenue selon le procédé tel défini précédemment, peut comporter des motifs réticulés et/ou des motifs branchés.

L'invention a plus particulièrement pour objet un procédé tel que défini précédemment, caractérisée en ce que 30 % à 80 %, de préférence 30 % à 60 % en proportions molaires, des motifs monomériques que le polyélectrolyte anionique comprend, possèdent une fonction acide fort ; et plus particulièrement caractérisé en ce que le polyélectrolyte anionique comprend de 30 % à 50 % d'un monomère comportant une fonction acide fort et de 70 % à 50 %, soit d'un monomère comportant une fonction acide faible, soit d'un monomère neutre.

La fonction acide fort du monomère en comportant est notamment la fonction acide sulfonique ou la fonction acide phosphonique, et de préférence ledit monomère est l'acide 2-méthyl 2-[(1-oxo 2-propényle) amino] 1-propanesulfonique. ou l'acide. La

fonction acide faible du monomère en comportant est notamment, la fonction acide carboxylique, et de préférence, ledit monomère est choisi parmi l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, l'acide itaconique ou l'acide maléique. Le monomère neutre est notamment choisi parmi l'acrylamide, l'acrylate de (2-hydroxy éthyle), l'acrylate de (2,3-  
5 dihydroxyéthyle), le méthacrylate de (2-hydroxy éthyle), le méthacrylate de (2,3-dihydroxyéthyle), ou un dérivé éthoxylé, avec un indice OE compris entre 1 et 20, de chacun de ces esters.

L'invention a plus particulièrement pour objet un procédé tel que défini précédemment, caractérisé en ce que le polyélectrolyte anionique comporte en proportions  
10 molaires de 30 % à 50 % de 2-méthyl 2-[(1-oxo 2-propènyl) amino] 1-propane sulfonique, partiellement ou totalement salifié sous forme d'un sel de métal alcalin, de préférence le sel de sodium, ou sous forme du sel d'ammonium, et de 70 % à 50 % d'acrylamide .

L'invention a plus particulièrement pour objet un procédé tel que défini précédemment, caractérisé en ce que le polyélectrolyte anionique est réticulé et/ou branché  
15 avec un composé diéthylénique ou polyéthylénique dans la proportion molaire exprimée par rapport aux monomères mis en œuvre, de 0,005% à 1%, et de préférence de 0,01% à 0,1% et, l'agent de réticulation et/ou l'agent de ramification est notamment choisi parmi le méthacrylate d'éthylèneglycol, le diallyloxyacétate de sodium, le diacrylate  
20 d'éthylèneglycol, le diallyl urée, le triméthylol propanetriacrylate ou plus particulièrement le méthylène-bis(acrylamide).

Le latex obtenu par le procédé selon l'invention, contient généralement de 2,5% à 15% en poids, et de préférence de 4% à 9% en poids, d'agents émulsifiants, parmi  
25 lesquels de 20% à 50%, notamment de 25% à 40% du poids total des agents émulsifiants présents sont du type eau dans huile (E/H) et dans laquelle de 80% à 50%, notamment de 75% à 60%, du poids total des agents émulsifiants, sont du type huile dans eau (H/E).

Selon un aspect particulier du procédé tel que défini précédemment, les agents émulsifiants du type eau dans huile consistent essentiellement en du monooléate de sorbitan.  
30

Selon un autre aspect particulier, la composition obtenue par le procédé tel que défini précédemment, est caractérisée en ce que la phase huile représente de 15% à 40%, de préférence de 20% à 25%, de son poids total. Cette phase huile est constituée soit par une huile minérale commerciale contenant des hydrocarbures saturés de type paraffinique, isoparaffinique, cycloparaffinique, présentant à température ambiante, une densité entre 0.7 et 0.9 et un point d'ébullition supérieur à 180°C, telle que par exemple l'Exxsol D 100 S commercialisé par EXXON ou une huile blanche minérale, telle que le MARCOL<sup>TM</sup> 52, ou l'isohexadécane commercialisé par BAYER ou de l'isododécane, soit par une huile végétale, soit par une huile de synthèse, soit par un mélange de plusieurs de ces huiles.

Selon un aspect préféré de la présente invention, la composition obtenue par le procédé tel que défini précédemment, est caractérisée en ce que la phase huile est constituée essentiellement d'isohexadécane ou de MARCOL<sup>TM</sup> 52. L'isohexadécane, qui est identifié dans Chemical Abstracts par le numéro RN = 93685-80-4, est un mélange d'isoparaffines en C<sub>12</sub>, C<sub>16</sub> et C<sub>20</sub> contenant au moins 97% d'isoparaffines en C<sub>16</sub>, parmi lesquelles le constituant principal est le 2,2,4,4,6,8,8-heptaméthyl nonane (RN = 4390-04-9). Le MARCOL<sup>TM</sup> 52 est une huile commerciale répondant à la définition des huiles de vaseline du Codex français. C'est une huile blanche minérale conforme aux réglementations FDA 21 CFR 172.878 et CFR 178.3620(a) et est inscrite à la Pharmacopée des USA, US XXIII (1995) et à la pharmacopée européenne (1993).

Les latex contiennent entre 20% et 50% d'eau. Les latex selon l'invention peuvent également contenir divers additifs tels que des agents complexants, des agents de transfert, ou des agents limiteurs de chaîne.

L'invention a aussi pour objet l'utilisation de la composition obtenue selon le procédé tel que défini précédemment, pour préparer une composition topique cosmétique, dermo-pharmaceutique ou pharmaceutique.

Une composition topique selon l'invention, destinée à être appliquée sur la peau ou les muqueuses de l'homme ou de l'animal, peut consister en une émulsion topique comprenant au moins une phase aqueuse et au moins une phase huile. Cette émulsion topique peut être du type huile dans eau. Plus particulièrement, cette émulsion topique

peut consister en une émulsion fluide, telle un lait ou un gel fluide. La phase huile de l'émulsion topique peut consister en un mélange d'une ou plusieurs huiles.

Une composition topique selon l'invention peut être destinée à une utilisation cosmétique ou être utilisée pour préparer un médicament destiné au traitement des ma-  
5 ladies de la peau et des muqueuses. Dans ce dernier cas, la composition topique com-  
porte alors un principe actif qui peut par exemple consister en un agent anti-  
inflammatoire, un myorelaxant, un antifongique ou un antibactérien.

Lorsque la composition topique est utilisée en tant que composition cosmétique  
destinée à être appliquée sur la peau ou les muqueuses, elle peut ou non comporter un  
10 principe actif, par exemple un agent hydratant, un agent bronzant, un filtre solaire, un  
antirides, un agent à visée amincissante, un agent antiradicalaire, un agent antiacnéique  
ou un antifongique.

Une composition topique selon l'invention comporte habituellement entre 0,1%  
et 10% en poids de l'agent épaississant défini ci-dessus. Le pH de la composition topi-  
15 que est de préférence supérieur ou égal à 5, plus préférentiellement, il est compris entre  
6 et 12.

La composition topique peut en outre comporter des composés classiquement  
compris dans ce type de compositions, par exemple des parfums, des conservateurs, des  
colorants, des émollients ou des tensioactifs.

20 Selon encore un autre aspect, l'invention concerne l'utilisation du nouvel agent  
épaississant conforme à l'invention mentionnée ci-dessus, pour épaissir et émulsionner  
une composition topique comprenant au moins une phase aqueuse.

La composition cosmétique, dermopharmaceutique ou pharmaceutique définie  
ci-dessus comprend généralement de 0,1% à 10% et plus particulièrement entre 0,5% et  
25 5% en poids dudit latex inverse. Elle se présente notamment, sous la forme d'un lait,  
d'une lotion, d'un gel, d'une crème, d'un gel crème, d'un savon, d'un bain moussant,  
d'un baume, d'un shampoing ou d'un après shampoing.

De façon générale, ledit latex inverse, peut remplacer avantageusement les pro-  
duits vendus sous le nom SEPIGEL™ 305 ou SEPIGEL™ 501 par la demanderesse, dans  
30 les compositions cosmétiques, dermopharmaceutiques ou pharmaceutiques, car il pré-



sente aussi une bonne compatibilité avec les autres excipients utilisés pour la préparation de formulations telles que les laits, les lotions, les crèmes, les savons, les bains, les baumes, les shampooings ou les après shampooings. Il peut aussi être utilisé en combinaison lesdits SEPIGEL

- 5 Il est notamment compatible avec les concentrés décrits et revendiqués dans les publications internationales WO 92/06778, WO 95/04592, W095/13863, WO98/47610 ou FR 2734 496, ou avec les agents tensioactifs décrits dans WO 93/08204.
- Il est particulièrement compatible avec le MONTANOV™ 68, le MONTANOV™ 82, le MONTANOV™ 202 ou le SEPIPERL™ N. Il peut également être utilisé dans des émulsions du type de celles décrites et revendiquées dans EP 0 629 396 et dans les disper-
- 10 sions aqueuses cosmétiquement ou physiologiquement acceptables avec un composé organo-polysiloxane choisi, par exemple parmi ceux décrits dans WO 93/05762 ou dans WO 93/21316. Il peut également être utilisé pour former des gels aqueux à pH acide cosmétiquement ou physiologiquement acceptables, tels que ceux décrit dans WO
- 15 93/07856 ; il peut encore être utilisé en association avec des celluloses non-ioniques, pour former par exemple des gels de coiffage, tels que ceux décrits dans EP 0 684 024, ou encore en association avec des esters d'acides gras et de sucre, pour former des compositions pour le traitement du cheveu ou de la peau telles que celles décrites dans EP 0 603 019. ou encore dans les shampooings ou après shampooings tels que décrits et re-
- 20 vendiqués dans WO 92/21316 ou enfin en association avec un homo polymère anionique tels que le CARBOPOL™ pour former des produits de traitement des cheveux comme ceux décrits dans DE 195 23596. Il est également compatible avec de nombreux principes actifs, tels que par exemple, les agents autobronzants comme le dihydroxyacétone (DHA) ou les agents anti-acné ; il peut donc être introduit dans des compositions
- 25 auto-bronzantes comme celles revendiquées dans EP 0 715 845, EP 0604249, EP 0576188 ou dans WO 93/07902. Il est également compatible avec les dérivés N-acylés d'acides aminés, ce qui permet son utilisation dans des compositions apaisantes notamment pour peaux sensibles, telles que celles décrites ou revendiquées dans WO 92/21318, WO 94/27561 ou WO 98/09611. Il est aussi compatible avec les acides gly-
- 30 coliques, avec l'acide lactique, avec l'acide salicylique les rétinoïdes, le phénoxy étha-

nol, les sucres, le glycéraldéhyde, les xanthanes, les acides de fruit, et les divers polyols utilisés dans la fabrication de formulations cosmétiques.

L'invention a donc aussi pour objet, l'utilisation d'un latex inverse tel que défini précédemment, pour préparer une composition cosmétique, dermatopharmaceutique ou pharmaceutique.

Les exemples qui suivent ont pour but d'illustrer la présente invention sans toutefois la limiter.

**Exemple 1 : Préparation du latex selon l'invention**

a) On charge dans un bécher, sous agitation

- 10 - 80 g d'eau permutée,
  - 95,96g d'une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium à 48 % (en poids),
  - 246,7 g d'acide 2-méthyl-2[(1-oxo-2 propenyl) amino] 1-propane sulfonique,
  - 253,8 g d'acrylamide à 50 %,
  - 0,45 g de diéthylène triamine pentacétate de sodium,
  - 15 - 0,132g de méthylène-bis-acrylamide ;
- le pH de la phase aqueuse précédemment décrit est ajusté à environ 5,0 et la quantité de phase aqueuse est complétée jusqu'à concurrence de 682 g par ajout d'eau permutée. Parallèlement, on prépare une phase organique en introduisant dans un bécher agité successivement :
- 20 - 220 g d'isohexadécane,
  - 21 g de Montane <sup>TM</sup> 80 VG (oléate de sorbitan commercialisé par SEPPIC)
  - 0,2 g d'AIBN.

La phase aqueuse est introduite progressivement dans la phase organique puis soumise à une agitation mécanique violente de type ultra-turrax<sup>®</sup> commercialisé par IKA.

L'émulsion obtenue est alors transférée dans un réacteur de polymérisation. L'émulsion est soumise à un barbotage d'azote important de manière à éliminer l'oxygène et refroidit à environ 5-6°C.

On introduit alors 5ml d'une solution contenant 0,28% (en poids) d'hydroperoxyde de cumène dans l'isohexadécane.

- Après un temps suffisant pour une bonne homogénéisation de la solution, on introduit alors une solution aqueuse de métabisulfite de sodium (2,5 g dans 100 ml d'eau) à raison de 0,5 ml/minute. L'introduction est réalisée pendant environ 60 minutes. Pendant cette introduction, on laisse monter la température dans le réacteur de polymé-
- 5      risation jusqu'à la température finale de polymérisation.

On maintient alors le milieu réactionnel pendant environ 90 minutes à cette température.

L'ensemble est refroidi jusqu'à une température d'environ 35°C et on introduit lentement 50 g d'oléate de sorbitan éthoxylé à 20 moles d'oxyde d'éthylène.

- 10      On obtient l'émulsion désirée:

Evaluation des propriétés

+ viscosité dans l'eau à 2% de latex (Brookfield RVT Mobile 6, vitesse 20): 23 450 mPas

(Brookfield Mobile 6, vitesse 5):  $\eta = 69\,000$  mPas.

- 15      b) On réitère le procédé décrit précédemment au paragraphe a), en substituant l'isohexadécane par du Marcol <sup>TM</sup> 52, pour préparer un latex sur base d'huile blanche minérale.

Les exemples suivants mettent en œuvre l'une quelconque des émulsions préparées à l'exemple 1.

20

**Exemple 2 : Crème de soin**

	Cyclométhicone :	10%
	Composition 1 :	0,8%
	MONTANOV <sup>TM</sup> 68 :	2%
25	alcool stéarylique :	1%
	alcool stéarique :	0,5%
	conservateur :	0,65%
	Lysine :	0,025%
	EDTA (sel disodique) :	0,05%
30	Gomme de xanthane :	0,2%

Glycérine :	3%
Eau :	q.s.p. 100%

**Exemple 3 : Crème de soin**

5	Cyclométhicone :	10%
	Composition 1 :	0,8%
	MONTANOV <sup>TM</sup> 68 :	2%
	Perfluoropolyméthylisopropylether :	0,5%
	alcool stéarylique :	1%
10	alcool stéarique :	0,5%
	conservateur :	0,65%
	Lysine :	0,025%
	EDTA (sel disodique) :	0,05%
	PEMULEN <sup>TM</sup> TR :	0,2%
15	Glycérine :	3%
	Eau :	q.s.p. 100%

**Exemple 4 : Baume après-rasage****FORMULE**

20	A	Composition 1 :	1,5%
		Eau :	q.s.p 100%
	B	MICROPEARL <sup>TM</sup> M 100 :	5,0%
		SEPICIDE <sup>TM</sup> CI :	0,50%
		Parfum :	0,20%
25		éthanol 95° :	10,0%

**MODE OPERATOIRE**

Ajouter B dans A.

**Exemple 5 : Emulsion satinée pour le corps****FORMULE**

	A	SIMULSOL™ 165 :	5,0%
5		LANOL™ 1688 :	8,50%
		beurre de Karité :	2%
		huile de paraffine :	6,5%
		LANOL™ 14M :	3%
		LANOL™ S :	0,6%
10	B	eau :	66,2%
	C	MICROPEARL™ M 100 :	5%
	D	Composition 1 :	3%
	E	SEPICIDE™ CI :	0,3%
		SEPICIDE™ HB :	0,5%
15		MONTEINE™ CA :	1%
		Parfum :	0,20%
		acétate de vitamine E :	0,20%
		Sodium pyrrolidinonecarboxylate :	1% (agent hydratant)

**MODE OPERATOIRE**

- 20 Ajouter C dans B, émulsionner B dans A à 70°C, puis ajouter D à 60°C puis E à 30°C.

**Exemple 6 : Lait corporel****FORMULE**

	A	SIMULSOL™ 165 :	5,0%
25		LANOL™ 1688 :	12,0%
		LANOL™ 14M :	2,0%
		alcool cétylique :	0,3%
		SCHERCEMOL™ OP :	3%
	B	eau :	q.s.p. 100%
30	C	Composition 1 :	0,35%

D	SEPICIDE™ CI :	0,2%
	SEPICIDE™ HB :	0,5%
	Parfum :	0,20%

MODE OPERATOIRE

- 5 Emulsionner B dans A vers 75°C ; ajouter C vers 60°C, puis D vers 30°C

**Exemple 7 : Crème H/E**FORMULE

A	SIMULSOL™ 165 :	5,0%
10	LANOL™ 1688 :	20,0%
	LANOL™ P :	1,0% (additif à effet stabilisant)
B	eau :	q.s.p. 100%
C	Composition 1 :	2,50%
15	D SEPICIDE™ CI :	0,20%
	SEPICIDE™ HB :	0,30%

MODE OPERATOIRE

Introduire B dans A vers 75°C ; ajouter C vers 60°C, puis D vers 45°C

**20 Exemple 8 : gel solaire non gras**FORMULE

A	Composition 1 :	3,00%
	Eau :	30%
B	SEPICIDE™ CI :	0,20%
25	SEPICIDE™ HB :	0,30%
	Parfum :	0,10%
C	colorant :	q.s.p
	eau:	30%
D	MICROPEARL™ M 100 :	3,00%
30	Eau :	q.s.p 100%

E	huile de silicone :	2,0%
	PARSOL™ MCX :	5,00%

#### MODE OPERATOIRE

- 5 Introduire B dans A; ajouter C, puis D, puis E.

#### **Exemple 9 : Lait solaire**

##### FORMULE

A	SEPIPERL™ N :	3,0%
10	huile de sésame :	5,0%
	PARSOL™ MCX :	5,0%
	Carraghénane λ :	0,10%
B	eau :	q.s.p.100%
C	Composition 1 :	0,80%
15	D Parfum :	q.s.
	Conservateur :	q.s.

#### MODE OPERATOIRE

- 20 Emulsionner B dans A à 75°C puis ajouter C vers 60°C, puis D vers 30°C et ajuster le pH si nécessaire

#### **Exemple 10 : Gel de massage**

##### FORMULE

A	Composition 1 :	3,5%
25	Eau :	20,0%
B	colorant :	2 gouttes/ 100g
	Eau :	q. s.
30	C alcool :	10%

Menthol : 0,10%

D huile de silicone : 5,0%

MODE OPERATOIRE

- 5 Ajouter B dans A; puis ajouter au mélange, C puis D

**Exemple 11: gel soin de massage**

FORMULE

	A	Composition 1 :	3,00%
10		Eau :	30%
	B	SEPICIDE™ CI :	0,20%
		SEPICIDE™ HB :	0,30%
		Parfum :	0,05%
	C	colorant :	q. s.
15		Eau :	q. s. p. 100%
	D	MICROPEARL™ SQL :	5,00%
		LANOL™ 1688 :	2%

MODE OPERATOIRE

- 20 Préparer A; additionner B, puis C, puis D.

**Exemple 12: Gel coup d'éclat**

FORMULE

	A	Composition 1 :	4%
25		Eau :	30%
	B	ELASTINE HPM :	5,0%
	C	MICROPEARL™ M 100 :	3%
		Eau :	5%
	D	SEPICIDE™ CI :	0,2%
30		SEPICIDE™ HB :	0,3%



Parfum :	0,06%
Sodium pyrrolidinonecarboxylate 50% :	1%
Eau :	q. s. p. 100%

**MODE OPERATOIRE**

- 5 Préparer A; additionner B, puis C, puis D.

**Exemple 13: Lait corporel****FORMULE**

A	SEPIPERL <sup>TM</sup> N :	3,0%
10	Triheptonate de glycérol :	10,0%
B	eau :	q.s.p.100%
C	Composition 1 :	1,0%
D	parfum :	q. s.
15	Conservateur :	q. s.

**MODE OPERATOIRE**

Fondre A à environ 75°C . Emulsionner B dans A à 75°C puis ajouter C vers 60°C, puis D .

**20 Exemple 14 : Emulsion démaquillante à l'huile d'amande douce****FORMULE**

	MONTANOV <sup>TM</sup> 68 :	5%
	huile d'amandes douces :	5%
	eau :	q.s.p.100%
25	Composition 1 :	0,3%
	glycérine :	5%
	conservateur :	0,2%
	parfum :	03%

**Exemple 15 : Crème hydratante pour peaux grasses****FORMULE**

	MONTANOV™ 68 :	5%
5	Cétylstéaryloctanoate :	8%
	octyl palmitate :	2%
	eau :	q.s.p.100%
	Composition 1 :	0,6%
	MICROPEARL™ M100 :	3,0%
10	Mucopolysaccharides :	5%
	SEPICIDE™ HB :	0,8
	Parfum :	03%

**Exemple 16: Baume après-rasage apaisant sans alcool****FORMULE**

15	mélange de lauryl aminoacides :	0,1% à 5%
	aspartate de magnésium et de potassium :	0,002% à 0,5%
	LANOL™ 99 :	2%
	huile d'amandes douces :	0,5%
	eau :	q.s.p.100%
20	Composition 1 :	3%
	SEPICIDE™ HB :	0,3%
	SEPICIDE™ CI :	0,2%
	Parfum :	0,4%

**25 Exemple 17 : Crème aux AHA pour peaux sensibles****FORMULE**

	mélange de lauryl aminoacides :	0,1% à 5%
	aspartate de magnésium et de potassium :	0,002% à 0,5%
	LANOL™ 99 :	2%
30	MONTANOV™ 68 :	5,0%

	Eau :	q.s.p.100%
	Composition 1 :	1,50%
	acide gluconique :	1,50%
	tri éthylamine :	0,9%
5	SEPICIDE™ HB :	0,3%
	SEPICIDE™ CI :	0,2%
	Parfum :	0,4%

**Exemple 18: Soin apaisant après soleil**10 **FORMULE**

	mélange de lauryl aminoacides :	0,1% à 5%
	aspartate de magnésium et de potassium :	0,002% à 0,5%
	LANOL™ 99 :	10,0%
	Eau :	q.s.p.100%
15	Composition 1 :	2,50%
	SEPICIDE™ HB :	0,3%
	SEPICIDE™ CI :	0,2%
	Parfum :	0,4%
	Colorant :	0,03%

20

**Exemple 19 : Lait démaquillant****FORMULE**

	SEPIPERL™ N :	3%
	PRIMOL™ 352 :	8,0%
25	huile d'amandes douces :	2 %
	eau :	q.s.p.100%
	Composition 1 :	0,8%
	conservateur :	0,2%

30

**Exemple 20 : Lait corporel****FORMULE**

	SEPIPERL™ N :	3,5%
5	LANOL™ 37T :	8,0%
	SOLAGUM™ L :	0,05%
	Eau :	q.s.p.100%
	Benzophénone :	2,0%
	diméthicone 350cPs :	0,05%
10	Composition 1 :	0,8%
	conservateur :	0,2%
	parfum :	0,4%

**Exemple 21 : Emulsion fluide à pH alcalin**

15	MARCOL™ 82 :	5,0%
	NaOH :	10,0%
	Eau :	q.s.p.100%
	Composition 1 :	1,5%

**20 Exemple 22 : Fond de teint fluide****FORMULE**

	SIMULSOL™ 165 :	5,0%
	LANOL™ 84D :	8,0%
	LANOL™ 99 :	5,0%
25	Eau :	q.s.p.100%
	pigments et charges minérales :	10,0%
	Composition 1 :	1,2%
	conservateur :	0,2%
	parfum :	0,4%

**Exemple 23 : Lait solaire****FORMULE**

	SEPIPERL™ N :	3,5%
5	LANOL™ 37T :	10,0%
	PARSOL NOX™ :	5,0%
	EUSOLEX™ 4360 :	2,0%
	Eau :	q.s.p.100%
	Composition 1 :	1,8%
10	conservateur :	0,2%
	parfum :	0,4%

**Exemple 24 : Gel contour des yeux****FORMULE**

15	Composition 1 :	2,0%
	Parfum :	0,06%
	Sodium pyrrolidinonecarboxylate :	0,2%
	DOW CORNING™ 245 Fluid :	2,0%
	Eau :	q. s. p. 100%
20		

**Exemple 25: Composition de soin non rincée****FORMULE**

	Composition 1 :	1,5%
	Parfum :	q. s
25	Conservateur :	q. s.
	DOW CORNING™ X2 8360 :	5,0%
	DOW CORNING™ Q2 1401 :	15,%
	Eau :	q.s.p. 100%

**Exemple 26 : Gel amincissant**

	Composition 1 :	5 %
	Ethanol :	30 %
5	Menthol :	0,1 %
	Caféine :	2,5 %
	extrait de ruscus :	2 %
	extrait de lierre :	2 %
	SEPICIDE™ HP :	1 %
10	Eau:	q. s. p. 100 %

**Exemple 27 : Baume après-rasage apaisant sans alcool****FORMULE**

	A	LIPACIDE™ PVB :	1,0%
15		LANOL™ 99 :	2,0%
		Huile d'amandes douces :	0,5%
	B	Composition 1 :	3,5%
	C	eau :	q.s.p.100%
	D	parfum :	0,4%
20		SEPICIDE™ HB :	0,4%
		SEPICIDE™ CI :	0,2%

**Exemple 28: Gel rafraîchissant après-rasage****FORMULE**

25	A	LIPACIDE™ PVB :	0,5%
		LANOL™ 99 :	5,0%
		Composition 1 :	2,5%
	B	eau :	q.s.p.100%
	C	MICROPEARL™ LM :	0,5%
30		Parfum :	0,2%

SEPICIDE™ HB :	0,3%
SEPICIDE™ CI :	0,2%

**Exemple 29: Soin pour les peaux grasses****5 FORMULE**

A	MICROPEARL™ M310 :	1,0%
	Composition 1 :	5,0%
	Isononanoate d'octyle :	4,0%
10	B eau :	q.s.p.100%
	C SEPICONTROL™ A5 :	4,0%
	Parfum :	0,1%
	SEPICIDE™ HB :	0,3%
	SEPICIDE™ CI :	0,2%
15	D CAPIGEL™ 98 :	0,5%
	Eau :	10%

**Exemple 30 : Crème aux AHA****FORMULE**

20	A	MONTANOV™ 68 :	5,0%
		LIPACIDE™ PVB:	1,05%
		LANOL™ 99 :	10,0%
	B	eau :	q.s.p.100%
		Acide gluconique :	1,5%
25		TEA (triéthylamine) :	0,9%
	C	Composition 1 :	1,5%
	D	parfum:	0,4%
		SEPICIDE™ HB:	0,2%
		SEPICIDE™ CI:	0,4%

**Exemple 31 : Autobronzant non gras pour visage et corps****FORMULE**

A	LANOL™ 2681 :	3,0%
5	Composition 1 :	2,5%
B	eau :	q.s.p.100%
	Dihydroxyacétone :	3,0%
C	parfum :	0,2%
	SEPICIDE™ HB :	0,8%
10	NaOH (hydroxyde de sodium) :	qs pH = 5 %

**Exemple 32 : Lait solaire au monoï de Tahiti****FORMULE**

A	Monoï de Tahiti :	10%
15	LIPACIDE™ PVB :	0,5%
	Composition 1 :	2,2%
B	eau :	q.s.p.100%
C	parfum :	0,1%
	SEPICIDE™ HB :	0,3%
20	SEPICIDE™ CI :	0,1%
	Méthoxycinnamate d'octyle :	4,0%

**Exemple 33 : Soins solaires pour le visage****FORMULE**

25	A	Cyclométhicone et diméthiconol :	4,0%
		Composition 1 :	3,5%
	B	eau :	q.s.p.100%
	C	parfum :	0,1%
		SEPICIDE™ HB :	0,3%
30		SEPICIDE™ CI :	0,21%



Méthoxycinnamate d'octyle :	5,0%
Micatitane :	2,0%
Acide lactique :	q.s.p. pH = 6,5

5 **Exemple 34 : Emulsion bronzante sans soleil**

FORMULE

10	A	LANOL™ 99 :	15%
		MONTANOV™ 68 :	5,0%
		Paraméthoxycinnamate d'octyle :	3,0%
10	B	eau :	q.s.p. 100%
		Dihydroxyacétone :	5,0%
		Phosphate monosodique :	0,2%
	C	Composition 1 :	0,5%
15	D	parfum :	0,3%
		SEPICIDE™ HB :	0,8%
		NaOH :	q.s. pH=5.

- Le MONTANOV™ 68 (cétéaryl glucoside), est une composition auto-émulsionnable telle que décrite dans WO 92/06778, commercialisée par la société SEPPIC.
- Le MICROPEARL™ M 100 est une poudre ultra fine au toucher très doux et à action
- 5 matifiante commercialisée par la société MATSUMO
- Le SEPICIDE™ CI, imidazoline urée, est un agent conservateur commercialisé par la société SEPPIC.
- PEMULEN™ TR est un polymère acrylique commercialisé par GOODRICH.
- Le SIMULSOL™ 165 est du stéarate de glycérol auto-émulsionnable commercialisée
- 10 par la société SEPPIC.
- Le LANOL™ 1688 est un ester émollient à effet non gras commercialisé par la société SEPPIC.
- Le LANOL™ 14M et le LANOL® S sont des facteurs de consistance commercialisés par la société SEPPIC.
- 15 Le SEPICIDE™ HB , qui est un mélange de phénoxyéthanol, de méthyl paraben, d'éthylparaben, de propylparaben et de butylparaben, est un agent conservateur commercialisé par la société SEPPIC.
- Le MONTEINE™ CA est un agent hydratant commercialisé par la société SEPPIC.
- Le SCHERCEMOL™ OP est un ester émollient à effet non gras.
- 20 Le LANOL™ P est un additif à effet stabilisant commercialisé par la société SEPPIC.
- Le PARSOL™ MCX est de l'octyl paraméthoxycinnamate; commercialisé par la société GIVAUDAN.
- Le SEPIPERL™ N est un agent nacrant, commercialisé par la société SEPPIC, à base d'un mélange d'alkyl poly glucosides tels que ceux décrits dans WO 95/13863.
- 25 Le MICROPEARL™ SQL est un mélange de micro particules renfermant du squalane qui se libère sous l'action du massage; il est commercialisé par la société MATSUMO.
- Le LANOL™ 99 est de l'isononyl isononanoate commercialisé par la société SEPPIC.
- Le LANOL™ 37T est du triheptanoate de glycérol, commercialisé par la société SEPPIC.
- 30 Le SOLAGUM™ L est un carraghénane commercialisé par la société SEPPIC.

Le MARCOL™ 82 est une huile de paraffine commercialisée par la société ESSO.

Le LANOL™ 84D est du malate de dioctyle commercialisé par la société SEPPIC.

Le PARSOL NOX™ est un filtre solaire commercialisé par la société GIVAUDAN.

l' EUSOLEX™ 4360 est un filtre solaire commercialisé par la société MERCK.

- 5 Le DOW CORNING™ 245 Fluid est de la cyclométhicone, commercialisée par la société DOW CORNING.

Le LIPACIDE™ PVB, est un hydrolysate de protéines de blé palmitoylé, est commercialisée par la société SEPPIC.

- 10 Le MICROPEARL™ LM est un mélange de squalane, de poly(méthylméthacrylate) et de Menthol, commercialisé par la société SEPPIC.

Le SEPICONTROL™ A5 est un mélange capryloyl glycine, sarcosine, extrait de cinnamomum zylanicum, commercialisé par la société SEPPIC, tel que ceux décrits dans la demande internationale de brevet PCT/FR98/01313 déposée le 23 juin 1998.

Le CAPIGEL™ 98 est un copolymère d'acrylates commercialisé par la société SEPPIC.

- 15 Le LANOL™ 2681 est un mélange caprylate, caprate de coprah, commercialisé par la société SEPPIC.

Le MONTANOV™ 202, est une composition telle que décrite dans WO 98/47610, commercialisée par la société SEPPIC.

## REVENDICATIONS

1. Procédé de préparation d'une composition sous forme d'un latex inverse,  
5 comprenant une phase huile, une phase aqueuse, au moins un agent émulsifiant de type eau dans huile (E/H), au moins un agent émulsifiant de type huile dans eau (H/E), de 20% à 75% en poids, principalement de 20% à 60% en poids et plus particulièrement de 30% à 45% en poids, d'un polyélectrolyte anionique branché ou réticulé, comprenant successivement :

10 - une étape (a) de préparation d'une solution aqueuse contenant les monomères et les éventuels additifs ;

- une étape (b) d'émulsification de la phase aqueuse préparée à l'étape (a), dans une phase organique, en présence d'un ou plusieurs agents émulsifiants de type eau dans huile ;

15 - une étape (c) de polymérisation des monomères dans la phase aqueuse amorcée par l'introduction dans ladite phase, d'un initiateur de radicaux libres ; et,

- une étape (d) d'addition dans la dispersion résultante d'un ou plusieurs agents émulsifiants de type huile dans eau, à une température inférieure à 50°C,

caractérisé en ce que :

20 - la réaction de polymérisation de l'étape (c) est réalisée à un pH inférieur à 5,5,

- aucun desdits agents émulsifiants, n'appartient à la classe des alcanolamides et

- ledit polyélectrolyte anionique est à base, soit d'un monomère possédant une

fonction acide fort, soit d'au moins un monomère possédant une fonction acide fort co-polymérisé ou bien avec au moins un monomère possédant une fonction acide faible, ou

25 bien avec au moins un monomère neutre.

2. Procédé tel que défini à la revendication 1, dans lequel le milieu réactionnel issu de l'étape (b), est concentré par distillation, avant la mise en œuvre de l'étape (c).

3. Procédé tel que défini à l'une des revendications 1 ou 2, dans lequel  
30 la réaction de polymérisation est amorcée par un couple oxydo-réducteur générateur

d'ions hydrogénosulfite ( $\text{HSO}_3^-$ ), tel que le couple hydroperoxyde de cumène - métabisulfite de sodium ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$ ), ou le couple hydroperoxyde de cumène-chlorure thionyle ( $\text{SOCl}_2$ ) à une température inférieure ou égale à  $10^\circ\text{C}$ , si désiré, additionné d'un agent co-initiateur de polymérisation, tel que l'azo-bis(isobutyronitrile) (AIBN).

5           4.       Procédé tel que défini à l'une des revendications 1 à 3, caractérisée en ce que 30% à 80%, de préférence 30% à 60% en proportions molaires, des motifs monomériques, que le polyélectrolyte anionique comprend, possèdent une fonction acide fort ; et plus particulièrement caractérisé en ce que le polyélectrolyte anionique comprend de 30% à 50% d'un monomère comportant une fonction acide fort et de 70% à  
10   50%, soit d'un monomère comportant une fonction acide faible, soit d'un monomère neutre.

5.       Procédé tel que défini à la revendication 4, caractérisé en ce que le polyélectrolyte anionique comporte en proportions molaires de 30 % à 50 % de 2-méthyl-2-[(1-oxo 2-propényle) amino] 1-propanesulfonique, partiellement ou totalement salifié  
15 sous forme d'un sel de métal alcalin, de préférence le sel de sodium, ou sous forme du sel d'ammonium, et de 70 % à 50 % d'acrylamide .

6.       Procédé tel que défini à l'une des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le polyélectrolyte anionique est réticulé et/ou branché avec un composé diéthylénique ou polyéthylénique dans la proportion molaire exprimée par rapport aux monomères mis en œuvre, de 0,005% à 1%, et de préférence de 0,01% à 0,1%.  
20

7.       Procédé tel que défini à la revendication 6, caractérisé en ce l'agent de réticulation et/ou l'agent de ramification est choisi parmi le méthacrylate d'éthylèneglycol, le diallyloxyacétate de sodium, le diacrylate d'éthylèneglycol, le diallyl urée, le triméthylol propanetriacrylate ou, plus particulièrement, le méthylène-  
25 bis(acrylamide).

8.       Procédé tel que défini à l'une des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que, les agents émulsifiants du type eau dans huile mis en œuvre, consistent essentiellement en du monooléate de sorbitan.

9.       Procédé tel que défini à l'une des revendications 1 à 8, caractérisé en ce  
30 que, la phase huile représente de 15% à 40%, de préférence de 20% à 25%, de son poids

total.

10. Procédé tel que défini à l'une des revendications 1 à 9, caractérisé en ce que, la phase huile est constituée d'isohexadécane ou d'huile blanche minérale.

5 11. Utilisation de la composition obtenue selon le procédé tel que défini à l'une des revendications 1 à 10, pour préparer une composition topique cosmétique, dermo-pharmaceutique ou pharmaceutique.

12. Composition cosmétique, dermo-pharmaceutique ou pharmaceutique comprenant de 0,1% à 10% en poids d'un latex inverse obtenu selon le procédé tel que défini à l'une des revendications 1 à 10.

10 13. Composition telle que définie à la revendication 12, sous la forme d'un lait, d'une lotion, d'un gel, d'un gel crème, d'une crème, d'un savon, d'un bain moussant, d'un baume, d'un shampoing ou d'un après shampoing.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

In International Application No.

PCT/FR 99/02886

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
 IPC 7 C08F2/32 A61K7/48

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08F A61K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5 185 395 A (ROBINSON PETER M ET AL) 9 February 1993 (1993-02-09)	1,3-8
Y	examples	9-13
Y	EP 0 793 957 A (OREAL) 10 September 1997 (1997-09-10) page 3, line 35 - line 47; claims 13,14,20	9-13
X	US 5 206 316 A (CHUANG JUI-CHANG) 27 April 1993 (1993-04-27) examples	1,4

☐ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"Z" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23 February 2000

Date of mailing of the international search report

06/03/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Friederich, P

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int. National Application No

PCT/FR 99/02886

Patent document cited in search report		Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 5185395	A	09-02-1993	NONE	
EP 0793957	A	10-09-1997	FR 2745494 A	05-09-1997
			AT 175109 T	15-01-1999
			BR 9707855 A	27-07-1999
			CA 2199053 A	04-09-1997
			CN 1212617 A	31-03-1999
			DE 69700082 D	11-02-1999
			DE 69700082 T	27-05-1999
			ES 2129998 T	16-06-1999
			WO 9732566 A	12-09-1997
			JP 11507396 T	29-06-1999
			PL 328600 A	01-02-1999
			US 6010686 A	04-01-2000
US 5206316	A	27-04-1993	US 5280092 A	18-01-1994



# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

De Se internationale No

PCT/FR 99/02886

**A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE**  
CIB 7 C08F2/32 A61K7/48

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 7 C08F A61K

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés)

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	US 5 185 395 A (ROBINSON PETER M ET AL) 9 février 1993 (1993-02-09)	1,3-8
Y	exemples	9-13
Y	EP 0 793 957 A (OREAL) 10 septembre 1997 (1997-09-10) page 3, ligne 35 - ligne 47; revendications 13,14,20	9-13
X	US 5 206 316 A (CHUANG JUI-CHANG) 27 avril 1993 (1993-04-27) exemples	1,4

☐ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

\* Catégories spéciales de documents cités:

"A" document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent

"E" document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date

"L" document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)

"O" document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens

"P" document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

"T" document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention

"X" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément

"Y" document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier

"Z" document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

23 février 2000

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

06/03/2000

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale

Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Paternaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Friederich, P

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

De de Internationale No  
PCT/FR 99/02886

Document brevet cité au rapport de recherche		Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
US 5185395	A	09-02-1993	AUCUN	
EP 0793957	A	10-09-1997	FR 2745494 A	05-09-1997
			AT 175109 T	15-01-1999
			BR 9707855 A	27-07-1999
			CA 2199053 A	04-09-1997
			CN 1212617 A	31-03-1999
			DE 69700082 D	11-02-1999
			DE 69700082 T	27-05-1999
			ES 2129998 T	16-06-1999
			WO 9732566 A	12-09-1997
			JP 11507396 T	29-06-1999
			PL 328600 A	01-02-1999
			US 6010686 A	04-01-2000
US 5206316	A	27-04-1993	US 5280092 A	18-01-1994